

14. Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М., 1985.
15. El-Sherif R. M., Badawy W. A. Mechanism of corrosion and corrosion inhibition of tin in aqueous solutions containing tartaric acid // Intern. J. Electrochem. Sci. 2011. Vol. 6. P. 6469–6482.
16. Matlosz M., Landolt D., Aogaki R., Sato Y., Talbot J. B. Fundamental aspects of electrochemical deposition and dissolution. New Jersey, 1998.

Поступила в редакцию 11.08.2014.

**Татьяна Николаевна Воробьева** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии.

**Анна Михайловна Мальтанова** – аспирант кафедры неорганической химии.

**Ольга Николаевна Врублевская** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии.

**Ольга Юрьевна Григорьева** – студентка 5-го курса химического факультета.

УДК 621.315.59+546.74:546.42;546.05;548.3

А. Е. УСЕНКО, В. В. ПАНЬКОВ, Л. В. МАХНАЧ, Е. С. КРАВЧЕНКО

### НИКЕЛАТЫ $\text{Sr}_4\text{M}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{O}_7$ (M – Ti, Nb, Ta, Mo): СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Изучены условия синтеза слоистых никелатов стронция со структурами P/RS и 2P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли) с минимально возможным гетеровалентным замещением никеля элементами IV, V и VI групп таблицы Менделеева в формулах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ , а также их структурные особенности. Фазовый состав оксидных систем на различных стадиях синтеза контролировали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3 при использовании  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{CoK}\alpha$ -излучений, элементный состав – при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора, которым был оснащен сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S-806. Установлено, что минимально возможное гетеровалентное замещение никеля составляет 0,2, при котором синтезированы оксиды составов  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$  со структурой 2P/RS и определены температурные области их стабильности.

**Ключевые слова:** никелаты; стронций; титан; ниобий; тантал; молибден; твердофазный синтез; слоистые структуры; перовскит.

The present work was devoted to investigation of synthesis conditions as well as structural features of layered strontium nickelates of P/RS- and 2P/RS-types (P is a layer of perovskite, RS is a layer of rock salt) with minimally possible heterovalent substitution of nickel by the elements of IV, V and VI groups of periodic table and formulae  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ .

Phase homogeneity of the oxide systems was examined by XRD technique (DRON-3,  $\text{CuK}\alpha$ - and  $\text{CoK}\alpha$ -radiation), elemental analysis was performed by energodispersive electron X-ray microanalyzer of SEM Hitachi S-806. It was established that minimally possible heterovalent substitution of nickel was equal to 0,2, at which the oxides of formulae  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$  with 2P/RS structural type were synthesized.

**Key words:** nickelates; strontium; titanium; tantalum; molybdenum; solid-phase synthesis; layered structures; perovskite.

Оксидные соединения со структурой типа перовскита обладают уникальными магнитными, электрическими, электрохимическими, каталитическими, сенсорными свойствами. К оксидам этого класса относятся высокотемпературные сверхпроводники ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [1] и т. п.), твердые электролиты ( $\text{LaGaO}_3$ ) [2], магнеторезисторы с колоссальным магнетосопротивлением ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ReMoO}_6$ ) [3, 4]. В связи с этим указанные соединения являются объектом постоянных исследований. Усилия ученых направлены на получение новых соединений перовскитного типа. В этих оксидах, как правило, обнаруживаются неординарные физико-химические свойства.

Из многочисленных групп оксидов перовскитного типа – титанатов, манганатов, кобальтитов, купратов и других – выделяются никелаты, имеющие высокую термическую стабильность, широкий диапазон электропроводности и не испытывающие фазовых структурных переходов до температур 900–1000 °С. К настоящему времени хорошо изучены соединения  $\text{LnNiO}_3$  (Ln = La – Lu [5]),  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  [6] и твердые растворы на их основе. Исследуются и некоторые другие члены гомологического ряда  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , например  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [7]. Наиболее известными являются твердые растворы  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  [8–13]. Предельные составы среди них образуются при  $x = 1,6$ – $1,67$ , максимальная степень окисления никеля в которых не превышает значения +3,6. Следовательно, синтез никелатов стронция ряда  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  проблематичен, поскольку степень окисления никеля в нем должна приближаться к +4. Поэтому оксидные слоистые соединения  $\text{Sr}_2\text{NiO}_4$  (со структурой P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли)) и  $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (2P/RS) получить не удалось. Решить такую задачу, по всей видимости, можно при частичном замещении никеля ионами 3d-элементов со степенью окисления не ниже +4.

Цель настоящей работы – синтез слоистых никелатов стронция со структурами P/RS и 2P/RS с минимально возможным гетеровалентным замещением никеля элементами IV, V и VI групп таблицы Менделеева в формулах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ .

### Материалы и методы исследования

Оксиды заданных формульных составов получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов были использованы азотнокислые соли стронция и никеля:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (марки ч. д. а.) и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.). К водному раствору солей добавляли навеску заместителя в виде мелкодисперсного порошка из следующих оксидов:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ . Приготовленную суспензию упаривали в муфеле при нагревании до  $\sim 350^\circ\text{C}$  со скоростью  $\sim 50^\circ\text{C/ч}$ . Суспензия, доведенная до кипения, тщательно перемешивалась, при температуре  $320\text{--}350^\circ\text{C}$  шел процесс разложения нитрата никеля. Полученный полуфабрикат перетирали, компактировали и ставили на обжиг при  $700\text{--}750^\circ\text{C}$  в течение 3–5 ч. На этой стадии происходило плавление с дальнейшим разложением азотнокислого стронция. Образовавшуюся оксидную смесь после перетирания и компактирования подвергали дальнейшему обжигу в токе кислорода для образования промежуточных соединений прогнозируемых оксидов: сначала при  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  в течение 10–12 ч, затем при  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$  около 25 ч. Завершающую стадию синтеза осуществляли в токе кислорода при температурах  $1300\text{--}1320^\circ\text{C}$  в течение 25 ч с промежуточным перетиранием.

Фазовый состав оксидных систем на различных стадиях синтеза контролировали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3 при использовании  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{CoK}\alpha$ -излучений. Индексирование дифрактограмм выполняли с использованием программы Treor 90, определение параметров кристаллических решеток проводили при помощи программного обеспечения Siemens.

### Результаты исследования и их обсуждение

Предварительно проведенные эксперименты показали, что в системах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$  при  $0,1 \leq x \leq 0,5$  с заместителями М – Nb, Ta образуются обе кристаллические структуры 2P/RS, P/RS как фазы прорастания. Причем соотношение между ними зависит от концентрации заместителя. С уменьшением  $x$  начинает преобладать фаза 2P/RS. При замещении никеля молибденом появляются фазы  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и 2P/RS. Были сделаны попытки получить чистую фазу 2P/RS в системах  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_y$  с малыми концентрациями тех же заместителей ( $0,2 \leq x \leq 0,3$ ). Однако на дифрактограммах всех образцов, кроме доминирующих линий 2P/RS, были обнаружены линии примеси – NiO, а у составов  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_y$  – еще и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  (слабой интенсивности). С увеличением концентрации стронция интенсивность примесных линий уменьшалась. Монофазными и с минимальным замещением никеля получены оксиды  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_y$  и  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_y$ . Состав  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_y$  все еще содержал следы примеси  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ . При использовании комплексного замещения Ni на Mo – Ti синтезирован монофазный оксид  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$ . Как наилучший результат следует привести и полученные оксиды  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$  и  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$ .

В таблице приведены найденные параметры тетрагональных ячеек синтезированных оксидов  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{M}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$  (М – Nb, Ta, Mo).

Параметры тетрагональных ячеек синтезированных оксидов  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{M}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$ , Å

Формульный состав	$a$	$c$
$\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$	3,83	20,31
$\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$	3,83	20,32
$\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$	3,82	20,30

Как видно из таблицы, значения параметров никелатов с различными заместителями различаются между собой незначительно, так как ионные радиусы никельзамещающих ионов  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  близки [14].

Применение комплексного (М – Ti)-замещения позволило сократить время синтеза обсуждаемых оксидов на завершающей стадии до 20–24 ч и несколько снизить температуру этой стадии – вместо  $1300\text{--}1320^\circ\text{C}$  до  $1280\text{--}1300^\circ\text{C}$ . Как показал РФА, полученный оксид  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_y$  также является монофазным (2P/RS). Однако образец этого состава после хранения на воздухе в течение нескольких суток терял стабильность – растрескивался. Причиной тому был, по-видимому, тот факт, что образец содержал в малых количествах примесь SrO (за пределом чувствительности РФА), гидратация которой парами воды из воздуха и привела к разрушению образца. Аналогичная ситуация наблюдалась и с образцом  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_y$ . Таким образом, количество комплексной добавки  $x = 0,2$  можно считать тем минимально возможным гетеровалентным замещением никеля в составах  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1-x}(\text{M}, \text{Ti})_x\text{O}_y$ , при котором формируется структура 2P/RS.

Дифрактограммы образца  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$ , записанные при разных температурах, приведены на рис. 1. Дифрактограммы почти идентичны. Незначительные смещения рефлексов в сторону меньших углов при нагревании образца характеризуют термическое расширение кристаллической решетки. Данные рис. 1 свидетельствуют о высокой термостабильности состава  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$ , отсутствии фазовых переходов и однородности его фазового состава.

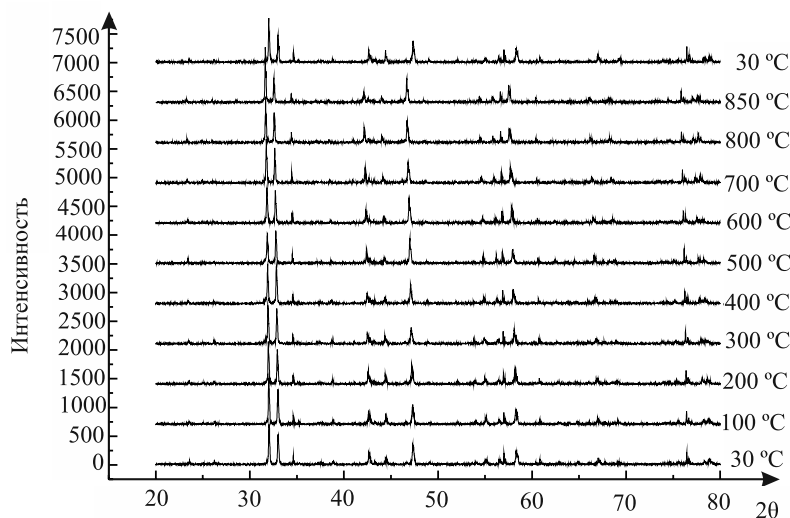


Рис. 1. Дифрактограммы образца  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$ , записанные при различных температурах (CuK $\alpha$ -излучение). Верхняя дифрактограмма (30 °C) получена после охлаждения образца от 850 °C

Микрофотографии образца того же состава подтверждают его однофазность (однородность) (рис. 2). На рис. 2 видно, что керамика имеет поры, природа которых пока не ясна. Микронзондовый анализ подтвердил соотношение между катионами, заложенное в исходной формуле.

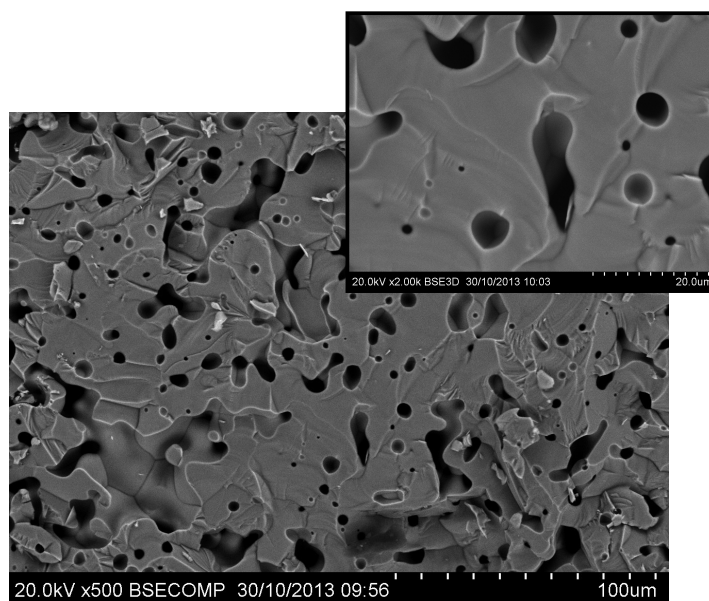
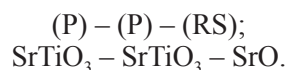


Рис. 2. СЭМ-снимок поверхности образца  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$  (режим отраженных электронов)

Возникает вопрос о несоответствии формульного состава, например,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$  кристаллической структуре 2P/RS. До сих пор было известно, что данная структура реализуется в оксидах, где на формальную единицу приходится 3 атома стронция:  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3\text{MoFeO}_7$  [15–17] и т. п. Базовым перовскитом, к примеру, слоистого оксида  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  является  $\text{SrTiO}_3$ , и структура 2P/RS реализуется в оксиде по схеме



У полученного оксидного соединения  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_y$  базовым перовскитом, по-видимому, является двухслойный перовскит  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_6$ . Тогда формирование соединения должно проходить по реакции



Перовскит  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_6$  пока еще не синтезирован, однако такого типа соединение с висмутом  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  известно [18]. При температурах выше 1340–1350 °С оксиды  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_7$  начинают разлагаться.

На рис. 3, а, приведена дифрактограмма образца  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_7$ , обожженного при 1340 °С в течение 4 ч, из которой видно, что образец стал гетерофазным. Кроме основной фазы 2P/RS проявились рефлексы примесей: SrO (интенсивные линии) и NiO (менее интенсивные линии).

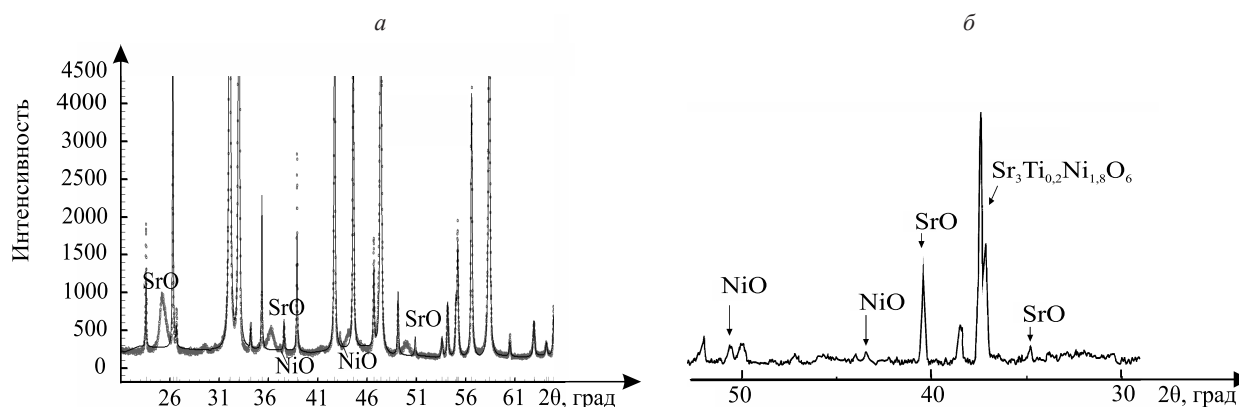
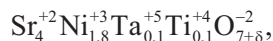


Рис. 3. Дифрактограммы полученных оксидов: а – образца  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_7$ , обработанного при различных температурах (CuK $\alpha$ -излучение): — — 1300 °С; .... – 1340 °С; б – фрагмент дифрактограммы образца  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_7$ , обработанного при  $t = 1340$  °С (CoK $\alpha$ -излучение)

На дифрактограмме образца  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_7$  (рис. 3, б), обожженного при температуре 1340 °С в течение 7 ч, наряду с рефлексами SrO и NiO (в малых количествах) зафиксированы довольно интенсивные линии перовскита, которые можно отнести к составу  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_6$ . Вероятно, разложение фазы  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_7$  идет по реакции, обратной вышеприведенной. Выпадение небольшого количества NiO при этом можно объяснить незначительным восстановлением  $\text{Ni}^{+(3+k)}$  при высокой температуре. На дифрактограмме образца  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_x$ , обожженного при 1350 °С в течение 10 ч, рефлексы перовскита доминируют. Чтобы получить перовскитную фазу в чистом виде, образец, вероятно, необходимо обжигать при более высокой температуре. Известная перовскитная фаза  $\text{SrNi}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_3$ , например, синтезировалась при температуре 1400 °С в течение 24 ч [19].

Следует ожидать, что полученные оксидные соединения будут нестехиометричными по кислороду и должны содержать избыточный кислород. Можно теоретически оценить их кислородный индекс. Возьмем, к примеру,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ . Учитывая тот факт, что в оксидных соединениях никеля со стронцием стабилизирует никель в степени окисления не ниже +3, из соображений электронейтральности формула соединения запишется в виде



$$[4(+2) + 1,8(+3) + 0,1(+5) + 0,1(+4)] = [(7+\delta)(-2)],$$

откуда  $\delta = 0,15$ .

Тогда уточненная формула будет иметь вид:  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7,15}$ . Степень окисления никеля в полученных оксидах может быть выше +3. Так, например, в слоистых никелатах  $\text{Sr}_{1,4}\text{La}_{0,6}\text{Ni}_{3,96}$  и  $\text{Sr}_{1,7}\text{Ce}_{0,3}\text{Ni}_{3,91}$  со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  она составляет от +3,3 до +3,4 [20, 21]. Поэтому не исключено, что после обработки в кислороде при невысоких температурах новые оксиды будут иметь  $\delta = 0,42\text{--}0,51$ . Следовательно, синтезированные в данной работе оксидные соединения  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$  содержат большое количество мобильного межозельного кислорода. На основании этого и с учетом их высокой термостабильности эти соединения являются весьма привлекательными для применения в твердооксидных топливных элементах в качестве катодов и кислородоселективных мембран. Правда, во втором случае мембрана должна быть газоплотной. Необходимо выяснить причины образования пор в полученной керамике. Возможно, это связано с условиями синтеза последней, поэтому здесь требуются соответствующие доработки, т. е. необходимы



дополнительные исследования и для нахождения оптимальных условий синтеза предполагаемого слоистого перовскита  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,8}(\text{MTi})_{0,2}\text{O}_6$ .

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность и изучены условия синтеза слоистых никелатов стронция  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$  со структурой 2P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли) с минимально возможным гетеровалентным замещением никеля элементами IV, V и VI групп таблицы Менделеева. Установлено, что значение  $x$  (минимально возможное гетеровалентное замещение) составляет 0,2. Благодаря наличию мобильного кислорода и высокой термостабильности эти соединения являются весьма перспективными для применения в твердооксидных топливных элементах в качестве катодов, а также в качестве кислородоселективных мембран.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ № X13MC-017.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 1. С. 3–40.
2. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of  $\text{LaGaO}_3$ -based perovskite type oxide // Sol. St. Ionics. 1995. Vol. 79. P. 147–151.
3. Kobayashi K. I., Kimura T., Sawada H., Terakura K., Tokura Y. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure // Nature. 1998. Vol. 395. P. 677–680.
4. Kobayashi K. I., Kimura T., Tomioka Y., Sawada H., Terakura K., Tokura Y. Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, № 17. P. 11159–11162.
5. Rosenkranz S., Medarde M., Fauth F., Mesot J., Zolliker M., Furrer A., Staub U., Lacorre P., Osborn R., Eccleston R. S., Trounov V. Crystalline electric field of the rare-earth nickelates  $\text{RNiO}_3$  ( $\text{R}=\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ , and  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x$ ,  $0 \leq x \leq 0,7$ ) determined by inelastic neutron scattering // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, № 21. P. 14857–14867.
6. Shaula A. L., Naumovich E. N., Viskup A. P., Pankov V. V., Kovalevsky A. V., Kharton V. V. Oxygen transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : Assessment of surface limitations and multilayer membrane architectures // Sol. St. Ionics. 2009. Vol. 180. P. 812–816.
7. Amow G., Davidson I. J., Skinner S. J. A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode applications // Sol. St. Ionics. 2006. Vol. 177. P. 1205–1210.
8. Takeda Y., Kanno R., Sakano M., Yamamoto O., Takano M., Bando Y., Akinaga H., Takita K., Goodenough J. B. Crystal chemistry and physical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1,6$ ) // Mater. Res. Bull. 1990. Vol. 25. P. 293–306.
9. Makhnach L. V., Pankov V. V., Strobel P. High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1$  and 1,4) // Mater. Chem. Phys. 2008. Vol. 111. P. 125–130.
10. Li Qiang, Fan Yong, Zhao Hui, Sun Li-Ping, Huo Li-Hua. Preparation and electrochemical properties of a  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  cathode for an IT-SOFC // J. Power Sources. 2007. Vol. 167, № 1. P. 64–68.
11. Hu Z., Golden M. S., Fink J., Kaindl G., Warda S. A., Reinen D., Mahadevan Priya, Sarma D. D. Hole distribution between the Ni 3d and O 2p orbitals in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, № 5. P. 3739–3744.
12. Simeonov S., Kozhukharov S., Grenier J.-C., Machkova M., Kozhukharov V. Assessment of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-d}$  as a cathodic material solid oxide fuel cell applications // J. Chem. Technol. Metallurgy. 2013. Vol. 48, № 1. P. 104–110.
13. Punde D. J., Khandale A. P., Bhoga S. S. Effect of Sr doping on structural, electrical and electrochemical properties of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  mixed ionic-electronic conductors // Indian J. Pure Appl. Physics. 2013. Vol. 51. P. 376–380.
14. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii // Acta Cryst. B. 1970. Vol. 26, № 7. P. 1046–1048.
15. Mori K., Kamiyama T., Kobayashi H., Torii S., Izumi F., Asano H. Crystal structure of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  // J. Phys. Chem. Solids. 1999. Vol. 60, № 8/9. P. 1443–1446.
16. Prado F., Armstrong T., Caneiro A., Manthiram A. Structural stability and oxygen permeation properties of  $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,3$  and  $0 \leq y \leq 1,0$ ) // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148, № 4. P. J7–J14.
17. Elcombe M. M., Kisi E. H., Hawkins K. D., White T. J., Goodman P., Matheson S. Structure determinations for  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_{3,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  and a refinement of  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. 1991. Vol. 47, № 3. P. 305–314.
18. Suzuki R. O., Kambara S., Tsuchida H., Shimizu K., Ono K. Phase equilibria of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{CaO}$ - $\text{CuO}$  system at 1123 K in air // Advances in Superconductivity II : Proc. of the 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Superconductivity (Tsukuba, Nov. 14–17, 1989). Tokyo, 1990. P. 235–238.
19. Galasso F., Pyle J. Ordering in compounds of the  $\text{A}(\text{B}'_{0,33}\text{Ta}_{0,67})\text{O}_3$  type // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, № 3. P. 482–484.
20. Махнач Л. В., Толочко С. П., Кононюк И. Ф., Вашук В. В., Продан С. А. Нестехиометрия и электрические свойства твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) // Неорган. материалы. 1993. Т. 29, № 12. С. 1678–1681.
21. Махнач Л. В., Толочко С. П., Вашук В. В., Струкова О. В., Ольшевская О. П., Зонов Ю. Г. Синтез и некоторые физико-химические свойства твердых растворов системы  $\text{La}$ - $\text{Ce}$ - $\text{Ni}$ - $\text{O}$  и  $\text{Sr}$ - $\text{Ce}$ - $\text{Ni}$ - $\text{O}$  // Неорган. материалы. 2002. Т. 38, № 12. С. 1479–1484.

Поступила в редакцию 17.04.2014.

**Александра Евгеньевна Усенко** – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической химии.

**Владимир Васильевич Паньков** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии химического факультета.

**Леонид Викторович Махнач** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физической химии конденсированных сред химического факультета.

**Екатерина Степановна Кравченко** – аспирант кафедры физической химии. Научный руководитель – доктор химических наук, профессор В. В. Паньков.